

1 용액공정 기반 산화물반도체 연구 동향

글_임유승 교수 | 세종대학교 지능기전공학부

1. 서론

용액공정 기반(solution-process) 산화물 반도체 연구가 어느덧 10여년을 넘어 연구 안정기에 접어들었다. 그러나 초창기 높은 온도 요구와 진공공정에 비해 낮은 전기적 특성으로 인해 프린팅 기술에 특화된 유기반도체 소자 공정만큼 주목받지 못했었다. 연구자들의 노력으로 기존 500도 이상 고온 열처리가 요구되었던 공정이 200도 이하 열처리까지 가능한 상황에 이르렀고, 저온 공정 기반의 플렉서블 소자 개발과 이제는 저온에서 높은 이동도를 얻을 수 있는 단계까지 준족의 발전을 거듭해 왔다. 저온 공정과 고성능 소자 구현을 가능케 했던 그 동안의 접근법 중에서 주목 받았던 방법들로는 i) 화학적 방법: 새로운 프리커서 개발, 연소법(combustion)에 의한 발열 제어, carbon free 워터기반 반도체 형성법, 첨가제에 의한 결함치유기술 ii) 후처리법: 극자외선

조사에 의한 저온 소결법, 고압열처리법, 마이크로웨이브, 수분열처리, 오존열처리 iii) 구조 제안: 다층막 기반 고밀도 반도체 형성법, 이중접합 기반 전도도 제어, 이중접합 기반 전자 구속층 형성 iv) 기능부여: 높은 전도체의 부분적 첨가, 국부적 전도도의 향상에 의한 이동도 증가 등이 진행되어 왔다.

이러한 진일보한 과정 중에 진공공정 기반의 산화물 반도체가 OLED TV backplane에 접목되기 시작하며 용액공정에 대한 연구적 성과에 비해 기술적 관심은 줄어들었다. 그러나 여전히 용액공정 기반 산화물 반도체 형성법은 차세대 디스플레이뿐만 아니라 IoT분야의 새로운 저가 플랫폼으로 적용될 수 있는 기회를 찾고자 연구자들은 노력하고 있다. 이러한 전환점을 맞은 용액공정 기반의 산화물 반도체의 그 동안의 연구동향과 더불어 최신 기술까지 살펴보고자 한다.

2. 본론

2.1 화학적 접근법을 이용한 저온 산화물 반도체 소자

용액공정 기반 산화물 반도체 형성은 초기 산화물 반도체 형성에 있어서 요구되는 고온 열처리로 다양한 용액공정 기반 소재에 비해 큰 단점으로 작용했다. 그러나 이후 저온 형성 방법으로 근본적인 재료의 화학적 접근법이 다양하게 시도가 되었으며, 새로운 프리커서 구조와 열처리 과정에서의 화학적 반응에 초점이 맞추어져 연구가 진행되어 왔다. 프린팅 기반의 산화물 박막의 경우 고품질 특성을 나타내기 위해서는 고온의 열처리가 기본적으로 요구되기 때문에 근본적인 재료에 대한 접근이 매우 중요하다. 이러한 재료적 접근으로 새로운 알콕사이드 산화물 프리커서를 합성과 수화반응을 기반으로 250도 이하에서 고품질의 IZO 산화물 반도체 형성을 통해 우수한 트랜지스터 특성이 보고되었으며, 열처리 200도 수준에서 이동도가 수 cm^2/Vs 의 우수한 특성을 나타내었다(그림 1(a)) [2]. 또 다른 접근법으로는 새로운 프리커서를 합성하는 대신 연소과정(combustion)을 제어할 수 있는 첨가물을 통해 낮은 온도에서 급격한 exothermic 반응에 대한 접근이 보고되었다 [3].

그림 1(b)에 나타낸 바와 같이 분해와 산화에 필요한 에너지를 낮출 수 있는 접근으로 200도 수준에서도 우수한 특성을 보일 수 있는 연구로서 기존에 알려진 프리커서만으로도 좋은 특성을 나타낼 수 있음이 확인되었다.

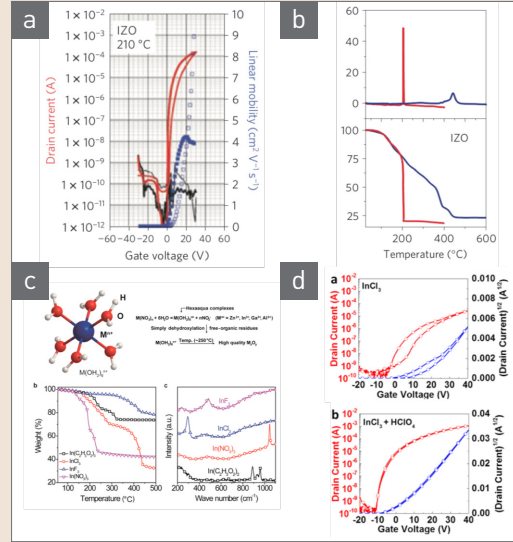


그림 1 ▶ (a) Transfer curve of alkoxide-based IZO TFTs, (b) exothermic reaction of IZO precursor with additives of acetylacetone and ammonium nitrate, (c) thermogravimetric and Raman spectrum of hexaaqua complex precursor, and (d) transfer curves of In_2O_3 with perchloric acid.

첨가제로서는 금속질화물에 연료로는 아세틸아세톤(acetylacetone) 또는 요소(urea) 등을 이용하여 적절한 산화반응을 촉진하는 방법으로 접근하였다. 일반적으로 첨가제를 넣지 않고 제작된 In_2O_3 트랜지스터의 경우 250도 열처리 조건에서 전계효과 이동도 0.0001 cm^2/Vs 수준의 매우 낮은 전기적 특성을 나타내었으나, 첨가제가 추가된 소자의 경우 이동도 3 cm^2/Vs 수준의 매우 우수한 특성을 나타내었다. 이러한 첨가제 기반 열처리 방법은 낮은 온도에서 주로 반응이 촉진되며 고온(~500도 이상)의 경우에는 큰 효과를 나타내지 않았다. 에너지 장벽을 특정 수준까지 낮추주는 것으로 저온 열처리에서만 적용되는 점이 확인되었다.

산화물 반도체 내 불순물이 최대한 억제되기 위해서는 유기용매 또는 프리커서 내 염화물, 아세테이트 등에 대한 효율적인 제거가 필요하다. 이러한 불순물 또는 결합을 끊고 산화과정을 촉진하고 탈수소화 과정에는 높은 열처리 온도가 요구된다. 온도 감소를 위해서는 앞서 살펴본 프리커서에 대한 새로운 합성 또는 첨가제에 의한 연소법 과정 변화가 중요하다. 이러한 부분에 근본적인 해결을 위해 용매로 물을 사용한 접근법이 연구가 되었다. 불순물이 근본적으로 내제되어 있지 않은 물과 용매 내 녹아든 프리커서가 기존 리간드와 분리되어 열처리 과정에 관여하지 않는 방법으로 헥사아쿠아메탈 이온($[In(OH_2)_6]^{3+}$) 형성이 보고되었다 [4]. 기존 금속질화물 프리커서에 포함되어 있는 질산염(NO_3^-)이 합성된 프리커서에서 관여하지 않는 구조로 열 중량 분석에서 약 150도 수준에서 대부분 중량 변화가 끝나 유기용매를 이용한 프리커서의 분해 온도(230도 이상) 보다 낮은 온도 조건에서 산화물 박막 형성이 가능성이 확인되었다. 앞선 알콕사이드 또는 연소법에 의한 결과와 비교하여도 175도의 매우 낮은 온도 조건에서도 이동도가 약 $2 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, 250도에서는 약 $14 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 를 나타내는 우수한 용액공정 기반의 In_2O_3 트랜지스터를 보고되었다. 이를 바탕으로 200도에서 PEN 유연기판 위에 이동도 $3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, on/off ratio 10^9 이상, S.S 값 158 mV/dec 의 우수한 소자 특성을 보고하였다. 이러한 물 기반으로 제작된 산화물 반도체의 경우 우수한 특성을 저온에서 확보할 수 있으나, 금속질화물 또는 금속플

루오린화물(metal fluoride)을 제외하곤 프리커서의 선택성에 제약을 받는다. 특히, 침전현상으로 박막 형성이 어렵거나 유기 용매를 이용할 경우와 비교하여 큰 장점을 나타내지 못한 결과를 나타내는 반면 [5], 금속염화물 기반으로 첨가제를 통해 안정화하고 저온에서 산화물 박막을 형성할 수 있는 방법이 새롭게 보고되었다(그림 1(d)). 과염소산이 첨가된 금속염화물 프리커서의 경우 산화환원반응에 의한 과잉 염소에 대한 제거 반응이 일어나게 되고 금속질화물을 사용한 경우와 유사하게 낮은 온도에서 산화물 박막을 형성할 수 있는 것으로 확인되었다 [6]. 특히, 과염소산의 추가 유무에 따라 250도 공정에서 제작된 소자의 특성을 비교해 보았을 때, 이동도를 기준으로 $0.44 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 와 $8.84 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 20배 가까운 소자의 전기적 특성 차이를 나타내었다. 또한, 열처리 과정 중 박막 내에 잔존할 수 있는 불순물에 대한 효율적인 제어가 우수한 전기적 특성을 나타냄 또한 상기 방법을 통해 확인되었다.

화학적 접근법에 의한 다양한 연구 결과들이 현재까지도 보고가 되고 있으며, 앞서 살펴본 바와 같이 산화물 반도체 박막 형성에 요구되어 왔던 고온 열처리 조건을 낮추는 연구들이 진행되어 왔지만, 여전히 낮은 온도를 유지하며 우수한 전기적 특성을 확보하기에는 진공증착 방식과 비교하여, 이동도, 신뢰성, 균일도, 재료 선택에 문제점을 갖고 있다. 따라서 상기 문제점을 극복하기 위한 새로운 화학적 접근법 또는 공정 상 균일도를 향상시킬 수 있는 새로운 방들에 대한 연구 또한 함께 진행되

어 보다 완성도 높은 소자로 발전할 수 있는 복합적 연구 수행이 필요할 것으로 보인다.

2.2 후처리 방법을 이용한 저온 산화물 반도체 소자

후처리에 의한 프린팅 기반 산화물 반도체의 저온 형성 방법에는 다양한 접근법들이 제시되었는데, 고압열처리, 마이크로웨이브, 자외선 조사 법 등이 활발히 연구되어져 왔다. 그림 2(a)에서와 같이 산소 10 기압의 고압 열처리 조건에서 IZO 박막의 두께 감소를 통한 밀도 향상과 화학적 조성비 변화를 유도한 연구가 보고되었다 [7]. 낮은 온도에서 압력에 의한 산화물 박막의 특성 변화는 트랜지스터 소자 결과에서 뚜렷이 나타나는데, 전계효과 이

동도가 고압 열처리 전후 0.15 에서 $2.43 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 로 약 16배 가까이 특성이 향상되었다. 후처리 방법으로 마이크로웨이브를 이용한 산화물 반도체의 소결법 또한 제시되었는데, 그림 2(b)와 같이, 동일한 온도에서 마이크로웨이브를 추가한 ZnO 박막에서 결정성이 뚜렷이 나타나는 것으로 확인되었으며, 이러한 특성을 바탕으로 140도의 낮은 온도와 짧은 소결시간(3분)을 통해 이동도 $0.72 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 의 우수한 특성이 보고되었다 [8]. 특히, 매우 짧은 소결시간에서도 마이크로웨이브가 추가된 열처리가 효과적임을 확인하였으며, 또한 핫플레이트를 이용하여 320도에서 열처리한 소자의 특성과 140도에서 열처리한 소자가 유사한 성능을 나타내어 저온공정에 적합함을 나타내었다.

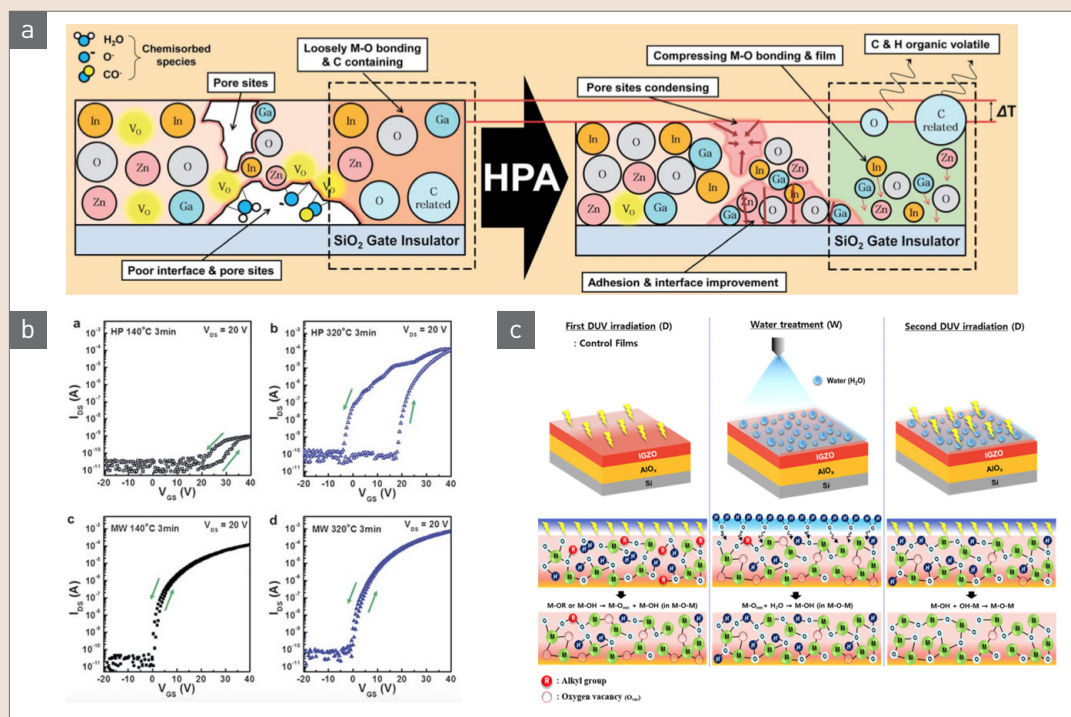


그림 2 ▶ (a) High-pressure annealing process of solution-processed IZO films, (b) microwave annealing of ZnO TFTs, and (c) sequential process of DUV-H₂O-UV treatment for IGZO films.

최근 또 다른 후처리 방법으로 자외선(deep ultraviolet, DUV) 조사와 수분흡착에 의한 산소공공을 제거하고 hydroxide를 형성함으로써 150도 공정온도에 우수한 비정질 IGZO 트랜지스터를 발표가 되었는데, 그림 2(c)에서와 같이 전계효과 이동도는 $7 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상과 on/off ratio 10^9 이상을 나타내어 용액공정 기반의 산화물 반도체의 저온 공정에서도 우수한 특성을 나타낼 수 있음을 확인하였다 [9].

화학적 접근법과 달리 기술에 대한 접근이 쉽기 때문에 새로운 합성 재료에 대한 특성 평가가 같이 진행될 경우 저온 공정을 통한 고성능 소자를 제작할 수 있을 것으로 생각된다. 그러나 새로운 공정기법의 경우 고가의 장비 도입이나 기존 공정 라인과의 연계성에 어려움이 있을 수 있기 때문에 상호 보완적인 관계에서 새로운 공정기법이 도입될 수 있는 연구 또한 진행되어야 할 것으로 생각된다.

2.3 구조적 변형을 통한 고성능 산화물 반도체 소자

그림 3(a)는 용액공정 기법 기반으로 이중 접합구조를 형성하고 Two-dimensional electron gas (2DEG) 층을 이용한 고이동도 구현에 관한 내용이다 [10]. 앞선 전자흐름에 관여하는 이중 물질을 삽입하거나 부분적 전도도 제어, 전도도가 다른 두 층 구조 등의 용액공정 TFT는 다수 보고 되었으나, 최근 이중접합에 대한 해석에 대해서 2DEG 개념 도입이 일부 제안되었다. 이런 흐름 중 최근 $\text{AlInO}/\text{In}_2\text{O}_3$ 구조를 활용한 연구 결과가 발표되었는데, AlInO 를 단일 채

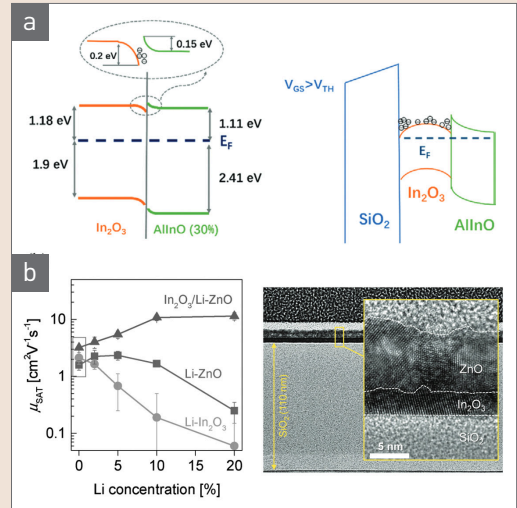


그림 3 ▶ (a) Band alignment of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{AlInO}$ heterojunction and band bending and (b) electrical properties of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Li-ZnO}$, Li-ZnO , and $\text{Li-In}_2\text{O}_3$ films and cross-sectional TEM image of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{Li-ZnO}$ film.

널층으로 이용한 경우는 Al 농도가 20% 이상일 시 TFT 특성이 매우 저하 되었으나, In_2O_3 (하부층)와 적층구조를 형성할 때는 이동도 $40 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상, S.S값이 $0.7 \text{ V}/\text{dec}$, 전류점열비 10^7 이상의 결과를 Al 농도가 30%일 때도 나타내었다. 이러한 결과에 대해 2D gas 층 형성에 기인한 bulk accumulation로서 가능성을 보고하였다. 그림 3(b)는 Li이 도핑된 ZnO 층과 In_2O_3 층을 spray법을 이용하여 채널층을 형성한 연구 결과이다 [11]. 200도의 낮은 열처리 조건에서도 이동도 $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ 이상의 값을 나타내었으며, 두 층의 계면에서 상호간 확산 특성은 발견되지 않아 band 정렬에 있어서 뚜렷한 결과를 Li 도핑량에 따라 확인할 수 있었다. 그림 4는 그림 3(b)와 동일 그룹에서 발표한 솔루션 기반 이중접합 트랜지스터에 대한 보고이다 [12]. 그림 4(a)에서와 같이 Arrhenius plot에서 단일 채널과 이중구조

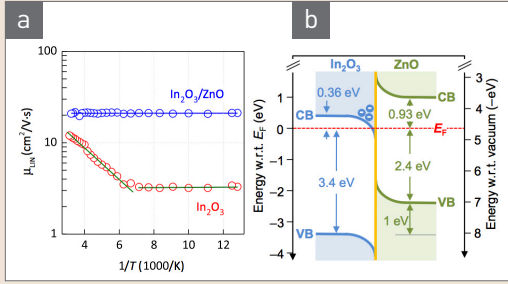


그림 4 ▶ (a) Arrhenius plot of In₂O₃ and In₂O₃/ZnO films and (b) electron confinement of In₂O₃/ZnO.

채널은 온도 변화에 따라 큰 차이를 보였는데, 78~300 K 온도 변화에 따라 단일 채널은 trap-limited conduction에 의해 이동도가 증가하는 일반적인 특성을 나타내었으나, 이중접합 구조에서는 온도에 따른 의존성이 나타나지 않았다. 이러한 특성은 percolation conduction에 보다 가까운 특성으로서 전자 이동 특성에 큰 차이가 있음을 나타내었다. 그림 4(b)는 이중접합 구조의 band alignment를 나타낸 모식도이다. ZnO 전도대의 전자들은 offset을 갖는 In₂O₃ 전도대로 이동하여 In₂O₃ 계면층에 국부적인 전자층을 형성하여 높은 이동도와 bulk conduction에 영향을 주는 것으로 확인되었다. 이러한 결과는 높은 결정성을 갖는 In₂O₃ 층과 ZnO층 사이에서 결합이 적은 인터페이스의 형성에 기인한 band alignment, 밴드 오프셋에 의한 국부적 전자 구속층의 생성에 의한 소자 특성 변화를 반영하였다.

전자의 이동에 관여하는 물질 삽입과 층 형성, 이중접합 구조에 의한 2DEG층 형성 등 용액공정 기반으로 산화물반도체 TFT는 상당한 진보를 이루고 있는 것을 알 수 있다. 그동안 용액공정 기반 산화물 반도체 소자 개발에

서는 저온 공정 기술 확보, 새로운 도펀트 또는 조합에 의한 신규물질을 바탕으로 하는 고이동도 또는 고안정성, 잉크젯팅, 스프레이코팅, 바코딩과 같은 공정 방법적 접근, 후처리에 의한 저온 또는 고성능 구현이 중점적으로 진행되어 왔다면, 산화물 반도체 소자 구현에 있어서 구조적 변화에 의한 성능향상이 전통적인 진공방식 반도체 공정에서 접할 수 있는 분야를 담고 있어 매우 고무적인 것을 알 수 있다. 특히, 화합물반도체에서 주로 연구되어져 오고 있는 2DEG에 대한 고려는 향후 산화물반도체가 초격자형태로서 높은 전도도를 갖는 전극 구현을 더불어 초고속 소자 등의 연구로 확대될 수 있는 계기가 될 수 있을 것으로 사료된다.

구조적 변형에 의한 소자의 특성 향상은 앞선 화학적 접근법과 후처리와 더불어 다양한 방법들이 제시가 되어왔다. 구조적인 변형의 핵심은 고이동도를 구현하기 위한 다양한 형태의 접근들이며, 재료 본연의 특징을 조절하기 위한 방법에서부터 하이브리드 형태로 새로운 재료의 도입과 개질 방법들이 제시되어왔다. 우수한 소자의 특성을 나타내는 것과는 달리 소자의 재현성과 균일성 측면에서는 여전히 극복해야할 과제들이 남아 있으며, 앞선 화학적 접근법과 후처리 기술과 함께 접목될 경우, 우수한 소자를 개발할 수 있는 여지 또한 아직 남아 있다. 앞으로 용액공정 기반의 소자들의 성능향상과 더불어 공정기법에도 보다 빠른 발전이 예상되며 현재까지 접근했던 방법 이외에도 다양한 연구가 지속될 것으로 사료된다.

3. 맺음말

용액공정 기반 산화물 반도체 연구가 어느덧 10여년을 넘어 준족의 발전을 거듭해 왔다. 다양한 소재에 대한 탐색, 저온공정을 위한 화학적, 물리적 거동에 대한 고찰, 고성능 소자 구현을 위한 후처리와 공정방법, 구조에 대한 접근은 빠르게 본 분야의 발전에 기여하였다. 한편으론 산화물 반도체가 디스플레이 패널에 접목되어 양산화가 되어 학계에서의 연구에 대한 관심이 앞으로는 크지 못할 것이라는 우려 섞인 목소리도 나오는 것도 이면의 사실이다. 그러나 스위칭 소자로서 디스플레이 분야 접목은 여전히 갈 길이 먼 현재에 새로운 응용 분야를 찾고자 하는 노력들이 이뤄져 오고 있으며, 그 예로 바이오센서 및 광센서 플랫폼으로의 활용, 가스센서, 초저가용 IT기기 제어 소자 등에 활용하고자 하는 움직임은 매우 주목할 만 하다. 이러한 용액공정 기반 산화물 반도체 소자 연구가 가야할 길은 무궁무진할 것으로 예상되며, 앞으로의 10년에 용액공정 기술의 발전 또한 기대해 본다. 🍵

참/고/문/헌

- [1] X. Yu, T. J. Marks, and A. Facchetti, *Nat. Mater.*, 15, 383 (2016).
- [2] K. K. Banger, Y. Yamashita, K. Mori, R. L. Peterson, T. Leedham, J. Rickard, and H. Sirringhaus, *Nat. Mater.*, 10, 45 (2011).
- [3] M. G. Kim, M. G. Kanatzidis, A. Facchetti, and T. J. Marks, *Nat. Mater.*, 10, 382 (2011).
- [4] Y. H. Hwang, J. S. Seo, J. M. Yun, H. Park, S. Yang, S. H. K. Park, and B. S. Bae, *NPG Asia Mater.*, 5, e45 (2013).
- [5] Y. S. Rim, H. Chen, T. B. Song, S. H. Bae, and Y. Yang, *Chem. Mater.*, 27, 5808 (2015).
- [6] H. Chen, Y. S. Rim, C. Jiang, and Y. Yang, *Chem. Mater.*, 27, 4713 (2015).
- [7] Y. S. Rim, W. H. Jeong, D. L. Kim, H. S. Lim, K. M. Kim, and H. J. Kim, *J. Mater. Chem.*, 22, 12491 (2012).
- [8] T. Jun, K. Song, Y. Jeong, K. Woo, D. Kim, C. Bae, and J. Moon, *J. Mater. Chem.*, 21, 1102 (2011).
- [9] J. S. Heo, J. W. Jo, J. Kang, C. Y. Jeong, H. Y. Jeong, S. K. Kim, K. Kim, H. I. Kwon, J. Kim, Y. H. Kim, M. G. Kim, and S. K. Park, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 8, 10403 (2016).
- [10] L. Liu, S. Chen, X. Liang, and Y. Pei, *Adv. Electron. Mater.* 1900550 (2019).
- [11] D. Khim, Y. H. Lin, S. Nam, H. Fader, K. Tetzner, R. Li, Q. Zhang, J. Li, X. Zhang, and T. D. Anthopoulos, *Adv. Mater.* 29, 1605837 (2017).
- [12] H. Faber, S. Das, Y. H. Lin, N. Pliatsikas, K. Zhao, T. Kehagias, G. Dimitrakopoulos, A. Amasian, P. A. Patsalas, and T. D. Anthopoulos, *Sci. Adv.* 2017;3: e1602640.

저/자/약/력



성명	임유승	
학력	2007년	가천대학교 전기공학과 공학사
	2009년	가천대학교 전기전자공학과 공학석사
	2013년	연세대학교 전기전자공학과 공학박사
경력	2012년	Stanford Univ. 재료공학과 방문연구원
	2013년 ~ 2016년	UCLA 재료공학과 박사후연구원
	2016년 ~ 현재	세종대학교 지능기전공학부 조교수